

УДК 621.318:548.2

Работа выполнена в НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Гранта президента № МК-5562.2015.8 от 16.02.2015 г.

Шипко М.Н.

Д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Костишин В.Г.

Д.ф.-м.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Читанов Д.Н.

К.ф.-м.н., Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

В работе для выяснения особенностей структурных превращений, происходящих при образовании кристаллической решетки гексагональных ферритов Ba и Sr были изучены следующие вопросы:

а) определен компонент, который являлся структурообразующим элементом в реакции твердофазного синтеза ферритов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$;

б) установлен фазовый состав образующихся продуктов реакции в смесях $BaCO_3 - \alpha-Fe_2O_3$ и $SrCO_3 - \alpha-Fe_2O_3$;

в) разработана кристаллохимическая модель, позволяющая наглядно описать превращение $\alpha-Fe_2O_3 - BaFe_{12}O_{19}$ и $\alpha-Fe_2O_3 - SrFe_{12}O_{19}$.

Ключевые слова: гексаферрит бария, гексаферрит стронция, кристаллическая структура, фазовый состав, порошок

Введение

Получение субмикронных порошкообразных материалов с определенной формой частиц представляет собой достаточно сложную задачу, ибо имеющие практическое применение порошки являются в основном многокомпонентными с определенным составом. Поэтому их синтез зачастую приводит к многофазности конечного продукта из-за незавершенности диффузионных процессов, протекающих в низкотемпературной области. Повышение же температуры синтеза неизменно ведет к увеличению размеров частиц. Вторым существенным моментом синтеза многокомпонентных порошков является необходимость сохранения на различных этапах процесса высокой степени гомогенности распределения исходных компонентов.

Анализируя причины того, что, несмотря на применение достаточно уникальных способов синтеза гексаферритов, нижняя граница размеров их частиц остается все же высокой, мы приходим к предположению, что для их образования требуются достаточно высокие температуры. Это связано с тем, что кристаллическая структура гексаферритов, относящаяся к пространственной группе $R\bar{3}m$, достаточно сложна. Их элементарная ячейка состоит из блоков R, S, R*, S* (* – обозначает вращение на 180° вокруг оси c). Блоки S имеют структуру шпинели с общей формулой для гексаферритов бария и стронция $[Fe_6O_8]^{2+}$, блоки R соответствуют общей формуле $[BaFe_6O_{11}]^{2-}$ и $[SrFe_6O_{11}]^{2-}$. Катионы Fe^{3+} занимают в этой структуре пять неэквивалентных магнитных положений. Для образования такой

структуры в ходе синтеза необходимо существенное перераспределение ионов за счет диффузии, которое может быть реализовано только при достаточно высоких температурах.

Целью настоящей работы было выяснение особенностей структурных превращений, происходящих при образовании кристаллической решетки гексагонального феррита бария.

Методики экспериментальных исследований

Порошки гексаферритов получали смешиванием карбонатов бария BaCO_3 или SrCO_3 ГОСТ 2149-75 «чда» с оксидом железа Fe_2O_3 ТУ6-09-4783-83 «ММ-1» в коническом смесителе. Полученную смесь измельчали в вибромельнице М-200 в течение 2 часов и прокаливали в печи с вращающейся трубой «Гипербола» при температуре 930-950⁰С. Синтезированную шихту измельчали в атриторе «Бекас» с добавлением воды и поверхностно-активных веществ.

Для выяснения механизма формирования решеток $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ были выполнены масс-спектрометрические исследования газовой фазы над смесью $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – BaCO_3 в процессе их твердофазного взаимодействия. Ферритизацию проводили в ампулах из нержавеющей стали, которые через дозирующие вентили соединяли с масс-спектрометром МИ-12-1.

Исследование кинетики образования $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ было выполнено методом месбауэровской спектроскопии, позволяющей с точностью до 2% судить о содержании гексаферрита в смеси. Фазовый состав смесей определяли после изотермической выдержки при различных температурах (1100 – 1550 К) и последующей закалке в водном растворе NaCl. Температура выдержки была выбрана по кривым дифференциально-термического анализа.

Результаты исследований и обсуждение

На рисунке 1 приведены масс-спектры газовой фазы над смесью BaCO_3 - $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ после ее изотермической выдержки в течение 10 и 20 мин при температуре 1100 К.

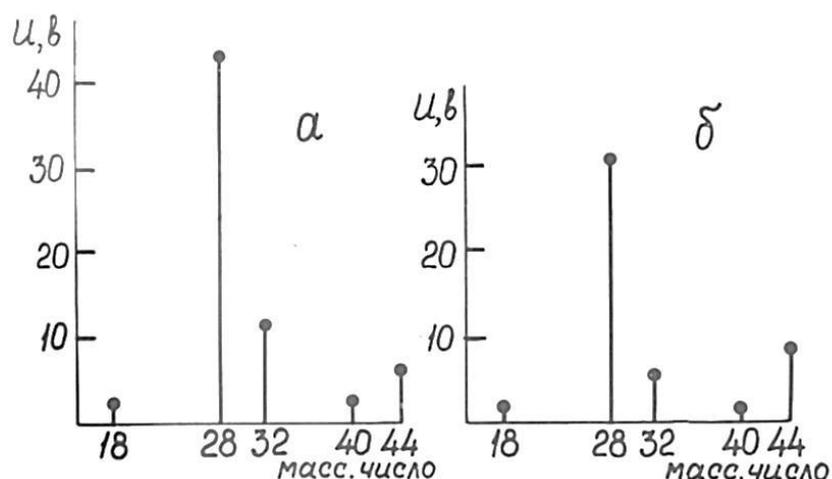


Рис. 1 – Масс-спектры газовой фазы над смесью α - Fe_2O_3 – BaCO_3 после изотермической выдержки при 1100 К в течение (мин): а – 10, б – 20

Сопоставление спектров указывает на то, что при нагревании смеси в газовой фазе изменяется содержание O_2 (мас. ч. 32) и CO_2 (мас. ч. 44). Это связано с тем, что в процессе ферритизации происходит разложение карбоната бария по схеме $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$. Кроме того смесь взаимодействует с кислородом газовой фазы, содержание которого в газовой среде при выдержке смеси уменьшается (рис. 1б).

Количество образовавшегося феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ коррелирует с массой

декарбонизированного BaCO_3 . Это позволяет заключить, что формирование решетки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ происходит в результате взаимодействия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и BaO при участии кислорода газовой фазы. Структура $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ образуется без предварительного разложения BaCO_3 имеющего гексагональную решетку. Аналогичный вывод касается и механизма формирования $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

На рисунке 2 приведены кривые дифференциально-термического анализа.

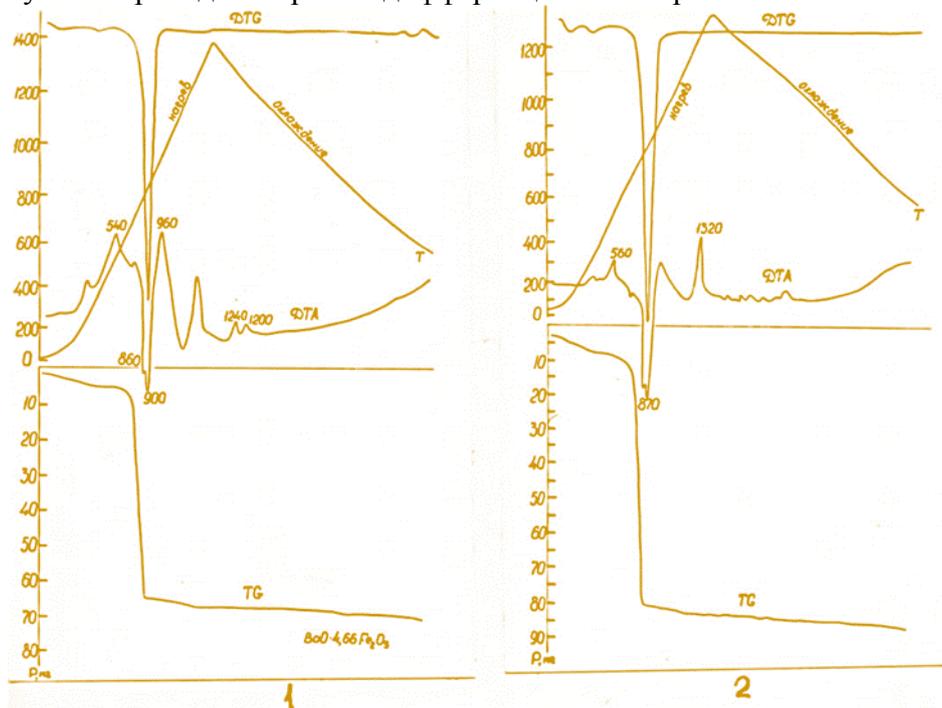


Рис. 2 – Кривые дифференциально-термического анализа смесей BaCO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 1 – (ЧДА); 2 – ХЧ скорость нагрева $7,5^\circ/\text{мин}$

Ход кривых совпадает с литературными данными. Однако температуры превращений для смесей с различной предысторией отличаются на $10\text{-}15^\circ$. Наиболее низкие температуры ферритизации были получены в смесях, содержащих $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки ЧДА (рис. 2, 1).

Количество гексаферрита в смеси после ферритизации определяли по относительной интенсивности компонент от подрешетки 12 К. В качестве примера приведены мессбауровские спектры смесей после ферритизации при 1100 К в течение $2\text{-}90$ мин и последующей закалке в водном растворе NaCl (рис. 3).

Анализ полученных серий мессбауровских спектров позволил установить следующее:

- в спектрах смесей, синтезированных при 1100 и 1200 К присутствуют компоненты от ядер ионов железа, расположенных в позициях 12к феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$;
- на начальных стадиях синтеза образцов при 1000 , 1100 и 1200 К не обнаружено компонент от сторонних фаз, обогащенных ионами бария;
- BaFeO_4 , BaFeO_3 , BaFe_2O_5 отсутствуют и в смесях синтезированных при $T = 1300\text{ К}$ на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки ЧДА.

Полученные результаты по фазовому составу смесей, синтезированных при различных температурах приведены в таблице 1. Аналогичные результаты приведены в таблице 2 для смеси $\text{SrCO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

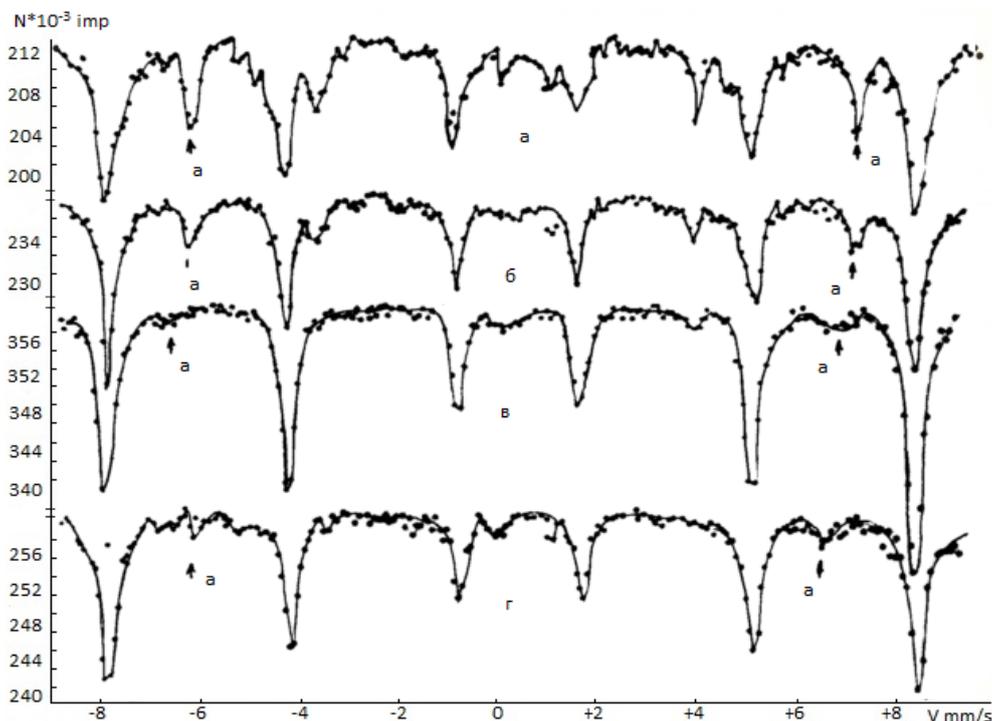


Рис. 3 – Мёссбауэровские спектры образцов $\text{BaCO}_3 + 5,6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ после их выдержки при 1100 К в течение (мин): 90 (а), 60 (б), 10 (в), 2 (г)

Приведенные сведения указывают на то, что решетка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в интервале 1000-1200 К не может быть образована на основе BaO . Более того, её образование может происходить без положения промежуточных соединений. В пользу такого утверждения свидетельствуют следующие факты:

1 В спектрах смесей синтезированных при 1100 и 1200 К в течение 2-5 мин обнаружены anomalously большие значения квадрупольного расщепления для подрешетки 12 К $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ $\Delta = 0,65$ мм/с вместо 0,44 мм/с. Это можно объяснить значительными искажениями кислородных октаэдров в решетке $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в результате внедрения ионов Ba^{2+} и O^{2-} . Мессбауэровские исследования $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в интервале температур 800⁰С указывают на высокую «подвижность» структуры $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

2 В экспериментах по изучению диффузии радионуклидов Ba^{133} и Fe^{59} [1] в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 1400 К убедительно показано, что коэффициент самодиффузии бария $D_{\text{Ba}^{133}} = 7,7 \cdot 10^{-10}$ см²·с превышает значение этого параметра для Fe^{59} ($D_{\text{Fe}^{59}} = 4,1 \cdot 10^{-11}$ см²·с) [2]. Превышение больше на порядок коэффициента диффузии для иона Ва указывает на то, что структурообразующим компонентом является Fe_2O_3 , в который диффундируют ионы Ba^{2+} и O^{2-} [3].

Таблица 1.

Фазовый состав смеси BaCO_3 и $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ЧДА) по железу после ферритизации при различных температурах (по данным мессбауэровской спектроскопии)

Т _{синтеза} , К	Время отжига, мин						Примечание
	2	10	20	30	60	90	
1000	F	F	F	F	F	F	F- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1100	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆ +C	BF-BaFe ₂ O ₄
1300	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	BF ₆ -BaFe ₁₂ O ₁₉
1400	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	X – неидентифицированная фаза
1450	F+BF+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	F+BF ₆	BF ₆	
1500	BF ₆ +BF+F	X+ BF ₆	BF ₆	BF ₆	BF ₆	BF ₆ +BF+F	

1530	BF ₆ +BF+X	BF ₆ +X	BF ₆ +C	BF ₆ +C	BF ₆ +C	BF ₆ +BF+C	C – Fe ₃ O ₄
------	-----------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	-----------------------	------------------------------------

Таблица 2.

Фазовый состав смеси SrCO₃ и α-Fe₂O₃ (ЧДА) по железу после ферритизации при различных температурах (по данным мессбауэровской спектроскопии)

Т _{синтеза} , К	Время ферритизации, мин						Примечание
	2	10	20	30	60	90	
1000	F	F+SF	F+SF+SF ₆	F+SF+SF ₆	F+ SF ₆	SF ₆	F-Fe ₂ O ₃
1100	F+SF	F+SF+SF ₆	F+SF ₆ +SF	F+ SF ₆	F+ SF ₆	SF ₆	SF-SrFeO ₃
1200	F+S ₂ F	F+S ₂ F+SF ₆	F+SF+SF ₆ + X ₁	F+ SF ₆ +X	F+ SF ₆	SF ₆ +X	SF ₂ -Sr ₂ Fe ₂ O ₅
1300	F+SF+SF ₆	F+SF+SF ₆	F+SF ₆	F+ SF ₆	SF ₆		SF ₆ -SrFe ₁₂ O ₁₃
1400	F+SF+SF ₆	F+SF+SF ₆	F+SF ₆ +X ₂	SF ₆	SF ₆		XFe ₃ O ₄
1450	F+SF ₆	F+SF ₆ +X ₂	SF ₆	SF ₆	SF ₆		X ₁ ,X ₂ - неинденти- фицированны е фазы

Отметим, что в смесях содержащих α-Fe₂O₃ других марок на начальной стадии изотермической выдержки, обнаружено появление BaFe₂O₄, а в системе SrCO₃-2Fe₂O₃ – SrFeO₃ или Sr₂Fe₂O₅ (табл. 1 и 2). С повышением температуры синтеза в смесях появляются и другие соединения более богатые барием или стронцием.

Для количественного описания твердофазных превращений в системе BaO – Fe₂O₃ были получены серии кинетических зависимостей степени ферритизации смесей (α (τ)) (рис. 4).

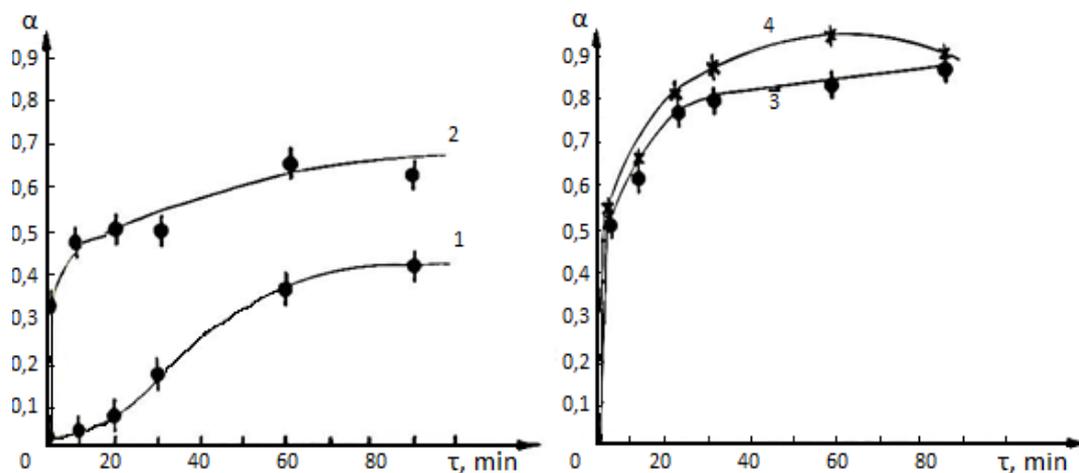


Рис. 4 – Кинетические зависимости степени твердофазного превращения образцов BaCO₃+5,6Fe₂O₃ при: 1 – 800 К, 2 – 1000 К, 3 – 1200 К, 4 – 1250 К

В результате анализа приведенных на рисунке 4 зависимостей установлено:

1 При 1000-1100 К скорость ферритизации зависит от размера кристаллитов α - Fe₂O₃ и от его предыстории.

2 В интервале 1000-1100 К феррит образуется в основном в приповерхностных слоях частиц α - Fe₂O₃, толщина которых составляет 0,9-1,0 мм, что согласуется с литературными данными.

Подобные зависимости получены многими авторами на основе данных дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов [1, 4].

В результате анализа полученных в работе данных было установлено, что синтез

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ осуществляется в результате более сложных, чем для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ диффузионных механизмов, лимитирующих кинетику твёрдофазного превращения. Исходным пунктом для такого вывода являлось то, что состав промежуточной фазы существенно зависит от предыстории сырьевых материалов, формирование феррита происходит при более высоких температурах, чем $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($T = 1250 - 1280^\circ\text{C}$). Синтез $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ сопровождается образованием фазы SrFeO_{3-x} . Причём SrFeO_{3-x} является не единственным промежуточным продуктом (рисунок 5, таблица 3).

Таблица 3.

Схема последовательности фазовых превращений при твердофазном синтезе ферритов стронция

Мольное соотношение $\text{SrO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$	Последовательность фазовых превращений	Конечный продукт
1 : 6	$\text{SrFeO}_{3-x} \rightarrow \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
4 : 1	$\text{SrFeO}_{3-x} \rightarrow \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
4 : 3	$\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$	$\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$
7 : 5	$\text{SrFeO}_{3-x} \rightarrow \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$	$\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$
3 : 2	$\text{SrFeO}_{3-x} \rightarrow \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$	$\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$
2 : 1		SrFeO_{3-x}
3 : 1	$\text{SrFeO}_{3-x} \rightarrow \text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$

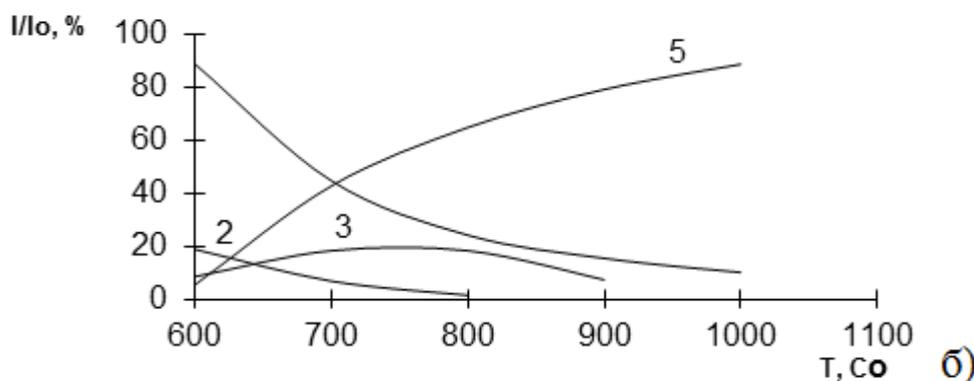
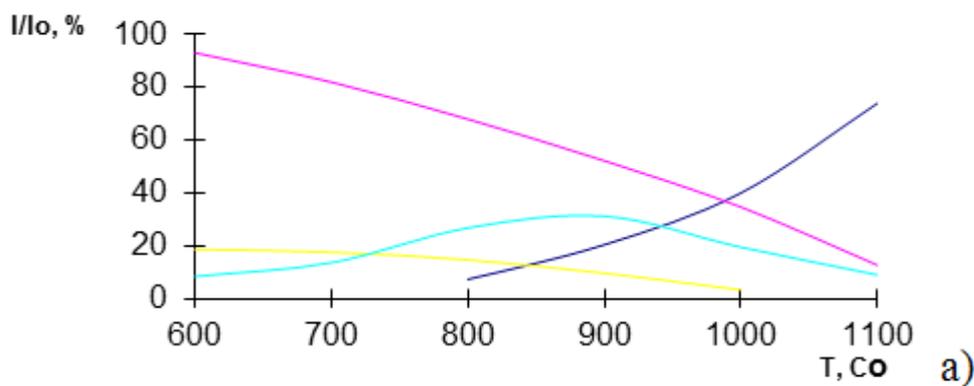


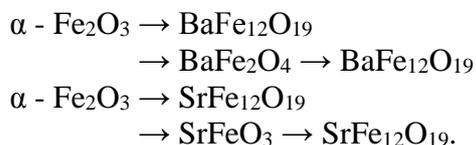
Рис. 5 – Зависимость фазового состава реакционных смесей $\text{SrCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3:1) – а, (1:6) – б от температуры: 1 – Fe_2O_3 , 2 – SrCO_3 , 3 – SrFeO_{3-x} , 4 – $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, 5 – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Однако из этих данных следует, что основным процессом лимитирующим

твёрдофазное превращение $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ является диффузия ионов Sr^{2+} и O^{2-} или O^- . Вместе с тем отсутствие в литературе работ, посвященных кристаллогеометрическому рассмотрению механизма трансформации решетки $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к разноречивым, а в отдельных случаях на наш взгляд и ошибочным выводам при интерпретации результатов эксперимента.

Поскольку скорость превращения зависит от диффузионной подвижности ионов Sr^{2+} и O^{2-} или O^- , то необходимо учитывать при анализе данных, что коэффициент самодиффузии ионов Sr^{2+} на порядок выше, чем Ba^{2+} . В то же время скорость взаимодействия феррита с кислородом остаётся такой же. Последнее обстоятельство в большинстве случаев игнорируется при рассмотрении аналогии между механизмами формирования $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Поэтому получение высококачественного однофазного стронциевого феррита возможно лишь в высокотемпературной области при хорошем насыщении решётки ионами кислорода, либо при значительном снижении коэффициента диффузии Sr^{2+} .

Рассмотрим возможность описания превращений в ряду



Будем обращать внимание лишь на геометрию кристаллических решеток $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), BaFe_2O_4 и SrFeO_3 . Также используем результаты γ – резонансных исследований фазового состава и структурных состояний оксидов в смесях. Исходя из параметров мессбауэровских спектров, можно предположить:

1 Появление уширенных компонент от подрешетки 12 к с высокими значениями квадрупольного расщепления на фоне секстиплета $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ связано с образованием кислородных слоев с гексагональной укладкой анионов. Такое предположение основывается на том, что ионы Fe^{3+} подрешетки 12 к располагаются на границе шпинельного и гексагонального блоков в структуре $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Поэтому значительные искажения координационных полиэдров и их неэквивалентность свидетельствуют о заметной деформации кислородного окружения ионов Fe^{3+} в решетке $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, которая может происходить при деформировании R-блока. Отметим, что такие искажения обнаруживаются при нагревании Fe_2O_3 , содержащего высокую концентрацию дефектов.

2 Внедрение ионов Ba^{2+} или Sr^{2+} , а также ионов O^{2-} – искажения стимулируются, что способствует повышению ковалентной составляющей химической связи для ионов Fe^{3+} в подрешетке 12 к, и появлению пятикратной координации для ионов Fe^{3+} .

Образование шпинельного блока в решетке $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ формируется по аналогии с решеткой $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в результате коллективных смещений ионов Fe^{3+} и O^{2-} из первоначальных положений и вытеснением части ионов кислорода в Ва-слой. Предлагаемый механизм легко проиллюстрировать, рассматривая сэндвичевую структуру $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, и строение слоев (рис. ба и б). В таком случае послойное распределение ионов железа в решетке $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет сходство с распределением ионов железа и кислорода в решетке $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 7).

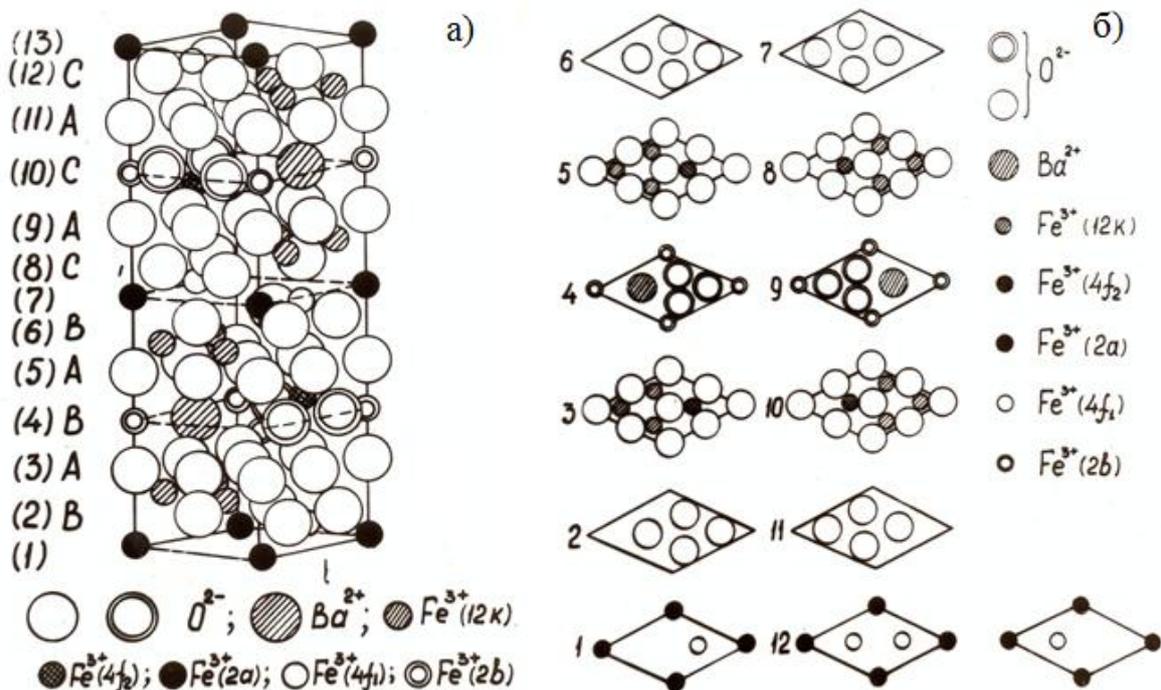


Рис. 6 – а) Кристаллическая структура гексагонального феррита $BaFe_{12}O_{19}$; б) Последовательность слоев в решетке $BaFe_{12}O_{19}$ (номера слоев соответствуют номерам рис. 5б)

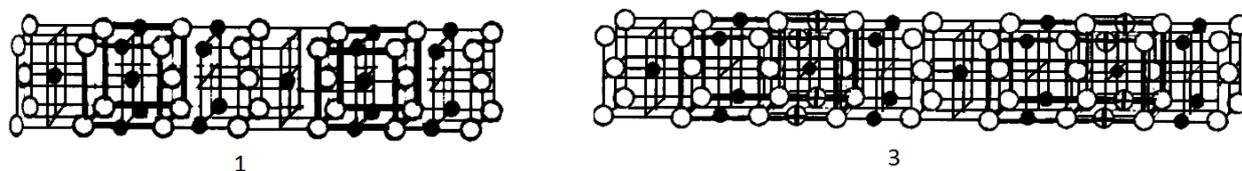


Рис. 7 – Чередование кислородных и металлических слоев в решетке $\alpha-Fe_2O_3$ (1) и в решетке $BaFe_{12}O_{19}$ (3): ● – $Fe^{2+(3+)}$; ○ – O^{2-} ; ⊕ – Ba^{2+}

Видно, что без учета смещений ионов, решетки $BaFe_{12}O_{19}$ и $\alpha-Fe_2O_3$ отличаются строением вюститного блока, который в гексагональном феррите, трансформирован в гексагональный блок R. Такое превращение может произойти в результате организации во вюститном блоке Fe-O дополнительного кислородного слоя, в котором часть позиций ионов кислорода занят Ba^{2+} и последующего смещения ионов Fe^{3+} в R-блоке. Подобный сдвиг переводит ион железа из октаэдрического положения в пятикратное. Степень насыщения дополнительного слоя зависит от соотношения между диффузионными подвижностями ионов Ba^{2+} или Si^{2+} и кислорода, т.е. от предыстории $\alpha-Fe_2O_3$, температуры парциального давления кислорода, размеров кристаллитов $\alpha-Fe_2O_3$ и соотношения $BaO:Fe_2O_3$. При относительно низкой температуре синтеза $700-800^\circ C$, высоком парциальном давлении кислорода ионы бария медленно насыщают вюститный слой. В результате формируется гексагональный блок R. В таком случае возможно формирование $BaFe_{12}O_{19}$ на основе $\alpha-Fe_2O_3$ в результате диффузии ионов Ba^{2+} и O^{2-} в слой решетки гематита с максимальными искажениями. Внедрение бария в решетку $\alpha-Fe_2O_3$ вызывает смещение ионов Fe^{3+} из октаэдрической в пятикратную координацию, и способствует образованию слоя с гексагональной укладкой анионов. В результате решетка $\alpha-Fe_2O_3$, представляющая совокупность слоев $3Fe_4O_4 + 2Fe_2O_6 = 8Fe_2O_3$, перестраивается в решетку $2BaFe_{12}O_{19} = 5Fe_4O_4 + 3Me_2O_6$. Скорость перестройки лимитируется диффузионными процессами Ba^{2+} и O^{2-} , зависит от термодинамических параметров газовой фазы и предыстории Fe_2O_3 . Такое предположение подтверждается следующими экспериментальными фактами:

1 По данным авторов [5] скорость образования $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе.

2 Мёссбауэровские исследования смесей $\text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ синтезированных при температурах до 900°C указывают на наличие только $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

3 При температурах синтеза свыше 1000°C на начальной стадии твердофазной реакции регистрируется моноферрит BaFe_2O_4 . Более того, при более высоких температурах синтеза могут возникать и другие фазы, обогащенные барием.

Заключение

Экспериментально установлено, что в зависимости от параметров режима синтеза $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на начальных стадиях могут возникать фазы, обогащенные барием или стронцием соответственно. В таком случае формирование гексаферрита может происходить через промежуточную стадию.

Важную роль в механизме формирования играет приповерхностный слой частиц $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, которому свойственна высокая степень разупорядоченности решетки, значительные ее искажения. Огромное влияние на состояние такого слоя оказывает технология измельчения. Этот факт позволяет объяснить причину несоответствия результатов исследования различных авторов, а также значительного влияния температуры синтеза на скорость твердофазного превращения. Действительно, BaFe_2O_4 в различных температурных интервалах обладает неодинаковой структурой. Наиболее устойчивой низкотемпературной модификацией является фаза $\gamma - \text{BaFe}_2\text{O}_4$. Однако структура этой модификации до сих пор окончательно не установлена. При нагревании $\gamma - \text{BaFe}_2\text{O}_4$ переходит в $\beta - \text{BaFe}_2\text{O}_4$ и затем в $\alpha - \text{BaFe}_2\text{O}_4$. Именно присутствие $\alpha - \text{BaFe}_2\text{O}_4$ в смеси $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивает высокую скорость образования гексаферрита бария. Однако каков механизм превращения $\alpha - \text{BaFe}_2\text{O}_4$ в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ остается неясным.

Установлено, что синтез $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ осуществляется в результате более сложных, чем для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ диффузионных механизмов, лимитирующих кинетику твердофазного превращения. Исходным пунктом для такого вывода являлось то, что состав промежуточной фазы существенно зависит от предыстории сырьевых материалов, формирование феррита происходит при более высоких температурах, чем $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($T = 1250 - 1280^\circ\text{C}$).

Литература

1 Bye G.C. Howard C.R. The synthesis of barium hexaferrite from iron oxide and barium carbonate // J. Appl. Chem. Biotechnol. – v.22. – N10. – 1972. – p. 1053-1064.

2 Аксельрод Н.Л., Ткаченко Е.В., Бугенова Е.С. Кинетика и механизм твердофазного синтеза гексаферрита бария // Журнал неорганической химии. – том 29. – № 11. – 1984. – с. 2775-2779.

3 Stablein H. Hard ferrites and plastroferrites // Ferromagn. Mater., – v.3. – 1982, – p.441-560.

4 Reed J.S, Fulraath R.M. Characterization and sintering behavior of Ba and Sr ferrite // J. Amer. Ceram. Soc. – v.56. – N4. – 1963. – p. 207-211.

5 Haberey F., Kockel A., Kunci K. Zuz Polymorphine des BaFe_2O_4 // Ber.dt. keram. Ges. – v.51. – N5. – 1974. –p. 131-134.